



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 39 42 132 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 39 42 132.5-33  
㉑ Anmeldetag: 20. 12. 89  
㉒ Offenlegungstag: 28. 6. 90  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 6. 94

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
H 01 J 29/22  
C 09 C 3/08  
C 09 C 3/08

DE 39 42 132 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑤③ Unionspriorität: ③② ③③ ⑤①  
21.12.88 US 287355

⑦③ Patentinhaber:  
RCA Licensing Corp., Princeton, N.J., US

⑦④ Vertreter:  
von Bezold, D., Dr.rer.nat.; Schütz, P., Dipl.-Ing.;  
Heusler, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80333 München

⑦② Erfinder:  
Datta, Pabitra, Cranbury, N.J., US; Friel, Ronald  
Norman, Hamilton Square, N.J., US

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
US 48 21 767  
US 44 48 888  
US 34 76 169  
US 28 25 734

⑤④ Verfahren zur Oberflächenbehandlung von trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen sowie damit hergestellte  
Kathodenstrahlröhre

DE 39 42 132 C 2

## DE 39 42 132 C2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen mit einem Haftvermittler zum Beeinflussen von deren triboelektrischen Ladungseigenschaften sowie eine Kathodenstrahlröhre mit nach dem genannten Verfahren behandelten Leuchtstoffteilchen.

Eine übliche mit einer Schattenmaske versehene Kathodenstrahlröhre enthält eine evakuierte Umhüllung mit einem Bildschirm, der eine Anordnung von in zyklischer Reihenfolge angebrachten Leuchtstoffelementen dreier verschiedener Emissionsfarben aufweist, sowie eine Einrichtung zum Erzeugen von drei auf den Schirm gerichteten konvergenten Elektronenstrahlen und eine Farbauswahlelektrode oder Schattenmaske in Form eines dünnen, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen Metallblechs, das zwischen dem Schirm und der strahlzeugenden Einrichtung präzise angeordnet ist. Durch das mit Öffnungen versehene Metallblech wird der Schirm abgeschattet und die unterschiedlichen Konvergenzwinkel erlauben es den durchgelassenen Teilen jedes Strahls, selektiv die Leuchtstoffelemente der gewünschten Emissionsfarbe anzuregen. Die Leuchtstoffelemente sind von einer Matrix aus lichtabsorbierendem Material umgeben.

Gemäß einem bekannten Verfahren zur Bildung einer jeden Anordnung von Leuchtstoffelementen auf einer Bildschirm-Frontplatte einer Kathodenstrahlröhre wird die innere Oberfläche der Frontplatte mit einer Aufschlammung eines photoempfindlichen Bindemittels und von zur Aussendung von Licht in einer der drei Emissionsfarben geeigneten Leuchtstoffteilchen beschichtet. Die Aufschlammung wird getrocknet, um eine Schicht zu bilden, und von einer Quelle wird ein Lichtfeld durch die Öffnungen in der Schattenmaske auf die getrocknete Beschichtung projiziert, so daß die Schattenmaske als photographische Vorlage wirkt. Die belichtete Schicht wird daraufhin entwickelt, um die erste Farbe emittierenden Leuchtstoffelemente zu bilden. Der Vorgang wird für die zweite und die dritte Farbe emittierenden Leuchtstoffelemente wiederholt unter Verwendung derselben Schattenmaske, jedoch mit einer für jede Belichtung in eine neue Lage gebrachten Lichtquelle. In jeder Position der Lichtquelle wird der Konvergenzwinkel eines der Elektronenstrahlen angereichert, welche die jeweiligen Farben emittierenden Leuchtstoffelemente anregen. Eine genauere Beschreibung dieses Verfahrens, der als photolithographischer Naßprozeß bekannt ist, findet sich in der US 26 25 734.

Ein Nachteil des vorstehend beschriebenen Naßprozesses besteht darin, daß dieser nicht die an die nächsten Generationen von Unterhaltungsgeräten gestellten Anforderungen nach höherer Auflösung, insbesondere auch für Monitore, "work stations" und Anwendungen, bei denen ein alphanumerischer Text erforderlich ist, erfüllt. Zusätzlich sind bei dem photolithographischen Naßprozeß (einschließlich der Matrix-Herstellung) 182 Hauptverarbeitungsschritte notwendig, und es sind umfangreiche Installationen und die Verwendung von sauberem Wasser notwendig, man muß den Leuchtstoff wiedergewinnen und große Mengen elektrischer Energie zum Belichten und Trocknen des Leuchtstoffmaterials aufwenden.

Aus der US 34 75 169 ist ein Verfahren bekannt, um auf elektrophotographischem Weg den Schirm für eine Farbkathodenstrahlröhre zu bilden. Dabei wird die innere Oberfläche der Frontplatte der Kathodenstrahlröhre mit einem verflüchtigen leitfähigen Material beschichtet und darüber eine Schicht eines verflüchtigen photoleitenden Materials aufgebracht. Die photoleitende Schicht wird dann einheitlich aufgeladen, durch die Schattenmaske selektiv belichtet, um ein latentes Ladungsbild zu erzeugen, und dann mit einer Trägerflüssigkeit hohen Molekulargewichts entwickelt. Die Trägerflüssigkeit trägt in Suspension eine Vielzahl von Leuchtstoffteilchen einer gegebenen Emissionsfarbe, die selektiv auf die in geeigneter Weise geladenen Flächen der photoleitenden Schicht niedergeschlagen werden, um das Latentbild zu entwickeln. Der Vorgang des Ladens, Belichtens und Niederschlagens wird für jeden der drei Farben emittierenden Leuchtstoffe, d.h. grün, blau und rot, auf dem Schirm wiederholt. Eine Verbesserung der elektro-photographischen Schirmbildung ist in der US 44 48 866 beschrieben. Danach wird die Adhäsion der Leuchtstoffpartikel verbessert, indem die zwischen benachbarten Teilen des niedergeschlagenen Musters von Leuchtstoffteilchen nach jedem Niederschlagsvorgang gleichförmig belichtet werden, um irgendwelche Restladungen zu vermindern oder ganz zu entladen und ein einheitlicheres neuerliches Aufladen des Photoleiters für die folgenden Niederschlagsvorgänge zu ermöglichen. Da die letzten beiden genannten Patentschriften einen elektro-photographischen Prozeß beschreiben, bei dem es sich im wesentlichen um einen Naßprozeß handelt, treten viele der oben im Zusammenhang mit dem photolithographischen Naßprozeß gemäß der US 26 25 734 beschriebenen Nachteile auch bei dem elektro-photographischen Naßprozeß auf.

In der nachveröffentlichten US 49 21 767 wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Schirmbaugruppen für Kathodenstrahlröhren vorgeschlagen unter Verwendung von triboelektrisch geladenen, trockenpulverisierten Materialien für die Schirmstruktur und oberflächenbehandelten Trägerkügelchen mit einem darauf befindlichen Haftvermittler, um die Polarität und den Betrag der übertragenen Ladung zu beeinflussen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen für die Herstellung eines Bildschirms einer Kathodenstrahlröhre sowie eine Kathodenstrahlröhre selbst anzugeben, die höhere Bildschirm-Flächengewichte wirtschaftlich zu erreichen gestatten.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 bzw. die Kathodenstrahlröhre nach Anspruch 4 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Von den Erfindern ist festgestellt worden, daß, obwohl Bildschirme für Kathodenstrahlröhren unter Verwendung von unbehandelten Leuchtstoffteilchen elektrophotographisch hergestellt werden können, eine Oberflächenbehandlung der Leuchtstoffteilchen die triboelektrische Ladung auf diesen erhöht, was dazu führt, daß eine größere Anzahl von Leuchtstoffteilchen auf jedes Trägerkügelchen aufgebracht werden können. Dies verbessert den Wirkungsgrad des elektrophotographischen Trockenprozesses und erhöht das Gewicht des Schirms um ungefähr das 2- bis 9-fache.

## DE 39 42 132 C2

Die erfindungsgemäß erhaltenen trockenpulverisierten, oberflächenbehandelten Leuchtstoffteilchen werden zur Herstellung des Bildschirms verwendet. Der die Siliziumdioxid-Beschichtung überdeckende Haftvermittler beeinflusst oder steuert die triboelektrischen Ladungseigenschaften der Leuchtstoffteilchen während der elektrophotographischen Herstellung des Schirms.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine teilweise in Achsrichtung geschnittene Ansicht einer gemäß der Erfindung hergestellten Farbkathodenstrahlröhre;

Fig. 2 einen Schnitt durch die Schirmgruppe der in Fig. 1 dargestellten Röhre; und

Fig. 3a bis 3e verschiedene Verfahrensschritte bei der Herstellung der in Fig. 1 gezeigten Röhre.

Fig. 1 zeigt eine Farbkathodenstrahlröhre mit einer Glashülle 11, die eine ungefähr rechteckige Frontglaswanne 12 und einen röhrenförmigen Hals 14, welche durch einen Trichter 15 verbunden sind, umfaßt. Der Trichter 15 hat eine leitende Innenbeschichtung (nicht dargestellt), die mit einem Anodenanschlußknopf 16 in Verbindung steht und sich in den Hals 14 erstreckt. Die Wanne 12 enthält eine dem Betrachter zugewandte Front- oder Trägerplatte 18 und einen Umfangsflansch oder Seitenwand 20, die mit dem Trichter 15 über eine Glasfritte 21 verschweißt ist. Die innere Oberfläche der Frontplatte 18 trägt einen dreifarbigen Leuchtstoffschirm 22. Bei dem in Fig. 2 genauer dargestellten Schirm 22 handelt es sich vorzugsweise um einen Linienschirm, der eine Vielzahl von Schirmelementen aus rot-, grün- und blauemittierenden Farbstoffstreifen R, G bzw. B umfassen, die in Farbgruppen von drei Streifen oder Triaden in zyklischer Reihenfolge angeordnet sind und sich in einer Richtung im wesentlichen senkrecht zu der Ebene, in welcher die Elektronenstrahlen erzeugt werden, erstrecken. Bei der normalen Betrachtungslage für dieses Ausführungsbeispiel erstrecken sich die Leuchtstoffstreifen in vertikaler Richtung. Vorzugsweise sind die Leuchtstoffstreifen voneinander durch ein lichtabsorbierendes Matrixmaterial 23 getrennt, wie es allgemein üblich ist. Alternativ kann es sich bei dem Schirm um einen Punktrasterschirm handeln. Eine dünne leitende Schicht 24, vorzugsweise aus Aluminium, überdeckt den Schirm 22 und ermöglicht es, an den Schirm ein einheitliches Potential anzulegen und ebenso das von den Leuchtstoffelementen emittierte Licht durch die Frontplatte 18 zu reflektieren. Der Schirm 22 und die darüberliegende Aluminiumschicht 24 bildet eine Schirmbaugruppe.

Wiederum bezugnehmend auf Fig. 1, ist dort eine mit einer Vielzahl von Öffnungen versehene Farbwahlektrode oder Schattenmaske 25 in üblicher Weise in einer vorgegebenen Abstandsbeziehung von der Schirmbaugruppe entfernt angebracht. Eine Elektronenstrahl-Erzeugungseinrichtung 26, die in Fig. 1 schematisch durch gestrichelte Linien dargestellt ist, ist in dem Hals 14 zentral angeordnet, um drei Elektronenstrahlen 28 zu erzeugen und diese längs konvergenter Wege durch die Öffnungen in der Maske 25 auf den Schirm 22 zu lenken.

Die Röhre 10 ist für die Verwendung mit einem äußeren magnetischen Ablenkjoch eingerichtet, wie einem im Bereich des Übergangs von Trichter auf Hals angeordneten Joch 30. Beim Betrieb unterwirft das Joch 30 die drei Strahlen 28 Magnetfeldern, durch welche die Strahlen in einem rechteckigen Raster horizontal und vertikal über den Schirm 22 geführt werden. Die Anfangsablentebene (bei einer Null-Ablenkung) ist in Fig. 1 durch die Linie P-P ungefähr in der Mitte des Jochs 30 dargestellt. Zur Vereinfachung sind die tatsächlichen Krümmungen der Wege der abgelenkten Strahlen in der Ablenkzone nicht gezeigt.

Der Schirm 22 wird durch einen neuen elektro-photographischen Prozeß hergestellt, der schematisch in den Fig. 3a bis 3e dargestellt und in der oben angegebenen US 49 21 767 beschrieben ist. Am Anfang wird die Wanne mit einer Beizlösung gewaschen, mit Wasser gespült, mit gepufferter Flußsäure geätzt und wiederum mit Wasser gespült, wie es üblich ist. Die innere Oberfläche der Frontplatte 18 wird dann mit einer Schicht 32 aus einem elektrisch leitenden Material beschichtet, das eine Elektrode für eine darüberliegende photoleitende Schicht 34 bildet. Die die leitende Schicht 32 bedeckende photoleitende Schicht 34 enthält ein verflüchtbares organisches, polymerisches Material, einen geeigneten photoleitenden Stoff oder Farbstoff und ein Lösungsmittel. Die Zusammensetzung und das Verfahren der Herstellung der leitenden Schicht 32 und der photoleitenden Schicht 34 sind ebenfalls in der US 49 21 767 beschrieben.

Die über der leitenden Schicht 32 liegende photoleitende Schicht 34 wird im Dunklen mittels einer üblichen Corona-Entladungseinrichtung 36 positiv aufgeladen, die schematisch in Fig. 3b gezeigt ist und sich über die Schicht 34 bewegt und diese im Bereich von +200 bis +700 Volt, vorzugsweise von +200 bis +400 Volt auflädt. Die Schattenmaske 25 wird in die Wanne 12 eingesetzt und der positiv geladene Photoleiter wird durch die Schattenmaske dem Licht einer Xenon-Blitzlampe 38 ausgesetzt, die in einem üblichen (durch die Linse 40 in Fig. 3c angedeuteten) Dreifach-Lichthaus angeordnet ist. Nach jeder Belichtung wird die Lampe in eine andere Lage verschoben, um den Eintrittswinkel der Elektronenstrahlen von der Elektronenstrahl-Erzeugungsbaugruppe nachzubilden. Es sind drei Belichtungen von drei verschiedenen Lampenpositionen notwendig, um die Flächen des Photoleiters zu entladen, wo nachfolgend die lichtemittierenden Leuchtstoffe aufgebracht werden, um den Schirm zu bilden.

Nach dem Belichten wird die Schattenmaske 25 von der Frontglaswanne 12 bzw. der Frontplatte 18 entfernt und die Frontglaswanne zu einem ersten Entwickler 42 (Fig. 3d) bewegt. Der erste Entwickler enthält in geeigneter Weise zubereitete trockenpulverisierte Teilchen eines lichtabsorbierenden Schwarzmatrix-Schirmstrukturmaterials und oberflächenbehandelte, isolierende Trägerkügelchen (nicht gezeigt) mit einem Durchmesser von ungefähr 100 bis 300 Mikrometer, die eine triboelektrische Ladung auf die Teilchen des Schwarzmatrix-Materials übertragen, wie im folgenden beschrieben.

Geeignete Schwarzmatrix-Materialien enthalten üblicherweise schwarze Pigmente, die bei einer Röhrenbearbeitungstemperatur von 450°C stabil sind. Für die Verwendung zur Herstellung von Matrix-Materialien geeignete schwarze Pigmente sind beispielsweise Eisenmanganoxid, Eisenkobaltoxid, Zinkseinsulfid und nichtleitendes Kohlenstoffschwarz. Das Schwarzmatrix-Material wird hergestellt durch Schmelzmischen des Pigments, eines Polymers und eines geeigneten Ladungsbeeinflussungsmittels, das die Größe der auf das Matrix-Material übertragenen triboelektrischen Ladung beeinflusst. Das Material wird auf eine mittlere Größe von ungefähr

## DE 39 42 132 C2

5 µm zerkleinert.

Das Schwarzmatrix-Material und die oberflächenbehandelten Trägerkügelchen werden in der Entwicklungseinrichtung 42 gemischt, wobei ungefähr 1 bis 2 Gew.-% Schwarzmatrix-Material verwendet werden. Die Materialien werden so gemischt, daß die fein verteilten Matrixteilchen mit den oberflächenbehandelten Trägerkügelchen in Kontakt geraten und durch sie, beispielsweise negativ, geladen werden. Die negativ geladenen Matrixteilchen werden von der Entwicklungseinrichtung 42 abgestoßen und zu den positiv geladenen, nicht belichteten Flächenteilen der photoleitenden Schicht 34 angezogen, so daß diese Flächenteile direkt belichtet werden. Dann wird eine infrarote Strahlung verwendet, um das Matrixmaterial durch Schmelzen oder thermisches Binden der Polymerkomponente des Matrixmaterials an die photoempfindliche Schicht zu fixieren, um die in den Fig. 2 und 3 dargestellte Matrix 23 zu bilden.

Die die Matrix 23 enthaltende photoleitende Schicht 34 wird durch ein positives Potential von ungefähr 200 bis 400 Volt gleichförmig wieder aufgeladen, um das erste der drei farbemittierenden, trockenpulverisierten Leuchtschirm-Strukturmaterialien aufzutragen. Die Schattenmaske 25 wird wieder in die Frontglaswanne 12 eingesetzt und bestimmte Flächenbereiche der photoleitenden Schicht 34, die den Stellen entsprechen, wo das grünemittierende Leuchtstoffmaterial niedergeschlagen werden soll, werden von einer ersten Position in dem Lichthaus sichtbarem Licht ausgesetzt, um die belichteten Flächenteile selektiv zu entladen. Die erste Belichtungsposition entspricht näherungsweise dem Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls, der auf den grünen Leuchtstoff auftreffen soll. Die Schattenmaske wird dann von der Frontglaswanne 12 entfernt und die Wanne wird zu einer zweiten Entwicklungseinrichtung 42 bewegt, die in geeigneter Weise zubereitete trockenpulverisierte Teilchen des grünemittierenden Leuchtschirm-Strukturmaterials sowie oberflächenbehandelte Trägerkügelchen enthält. Die Leuchtstoffteilchen sind mit einem geeigneten, die Ladung beeinflussenden bzw. kontrollierenden Material, wie hier beschrieben, oberflächenbehandelt. Dabei sind in der zweiten Entwicklungseinrichtung 1000 g von oberflächenbehandelten Trägerkügelchen mit 15 bis 25 g von oberflächenbehandelten Leuchtstoffteilchen kombiniert. Die Trägerkügelchen sind so behandelt, daß sie beispielsweise eine positive Ladung auf die Leuchtstoffteilchen übertragen. Die positiv geladenen grünemittierenden Leuchtstoffteilchen werden von der Entwicklungseinrichtung abgegeben, von den positiv geladenen Flächenbereichen der photoleitenden Schicht 34 und der Matrix 23 abgestoßen und auf die entladenen, belichteten Flächenteile der photoleitenden Schicht niedergeschlagen, wie dies als Umkehrentwicklungsprozeß bekannt ist. Die niedergeschlagenen grünemittierenden Farbstoffteilchen werden auf der photoleitenden Schicht fixiert, indem der oberflächenbehandelte Leuchtstoff einer Infrarotstrahlung ausgesetzt wird, die den Leuchtstoff schmilzt oder thermisch an die photoleitende Schicht bindet.

Der Vorgang des Ladens, Belichtens, Entwickelns und Färbens wird für die blauemittierenden und die rot-emittierenden trockenpulverisierten, oberflächenbehandelten Leuchtstoffteilchen des Schirmstrukturmaterials wiederholt. Die Exposition gegen sichtbares Licht, um die positiv geladenen Flächenteile der photoleitenden Schicht 34 selektiv zu entladen, erfolgt von einer zweiten und dann von einer dritten Position in dem Lichthaus, um die Konvergenzwinkel der auf den blauen Leuchtstoff bzw. auf den roten Leuchtstoff auftreffenden Elektronenstrahlen anzunähern. Die triboelektrisch positiv geladenen, trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen werden in dem oben beschriebenen Verhältnis mit den oberflächenbehandelten Trägerkügelchen gemischt und von einer dritten bzw. dann einer vierten Entwicklungseinrichtung 42 abgegeben, von den positiv geladenen Flächen der vorher niedergeschlagenen Schirmstrukturmaterialien abgestoßen und auf den entladenen Flächenteilen der photoleitenden Schicht 34 niedergeschlagen, um die blauemittierenden bzw. rot-emittierenden Leuchtstoffelemente zu bilden.

Gemäß der Erfindung wird bei dem anfänglichen Oberflächenbehandlungsschritt auf der Oberfläche jedes Leuchtstoffteilchens, z.B. blau (ZnS/Ag), grün (ZnS/Cu, Au, Al) und rot (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu), eine kontinuierliche Schicht aus Siliziumdioxid gebildet.

## BEISPIEL 1

Um diese Schicht zu bilden, werden 6,6 g eines kolloidalen Silicasols in einem Liter Isopropanol gelöst. Ein Kilogramm des blauen Leuchtstoffs, beispielsweise ZnS/Ag wird der Lösung zugefügt und für zwei Stunden gerührt, um die Leuchtstoffteilchen vollständig zu verteilen. Die erhaltenen kontinuierlich mit Siliziumdioxid beschichteten Leuchtstoffteilchen werden in einem Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 85°C getrocknet, bis das gesamte Lösungsmittel aus der Mischung entfernt ist. Der beschichtete getrocknete Leuchtstoff und ein ursprünglicher, unbeschichteter Leuchtstoff wurden bezüglich des Ladungs/Masken-Verhältnisses und des Schirmgewichts getestet, indem 3 g Leuchtstoff mit 150 g von mit Fluorsilan oberflächenbehandelten Trägerkügelchen gemischt wurden. Die mit Fluorsilan behandelten Kügelchen sind triboelektrisch negativ und induzieren somit eine positive Ladung auf den Leuchtstoffteilchen. Das beschriebene Testverfahren und die Ergebnisse für den ursprünglichen Leuchtstoff und den beschichteten Leuchtstoff sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die oben beschriebene Beschichtung wurde auch für den grünen Leuchtstoff (ZnS/Cu, Au, Al) und den Kern des roten Leuchtstoffs (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu) unter Verwendung der hier beschriebenen Verfahrensschritte angewandt.

Durch die Siliziumdioxid-Beschichtung auf den Leuchtstoffteilchen wird eine Hydroxy-Funktionsgruppe in Form eines Silanols geschaffen. Silan- oder Titanat-Haftvermittler reagieren mit den Silanolgruppen unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen. Leuchtstoffe, die zunächst zur Bildung einer kontinuierlichen Silicaschicht behandelt und dann mit einem Silan- oder Titanat-Haftvermittler überschichtet worden sind, haben eine Oberfläche mit einer funktionellen organischen Gruppe, die durch den als Überzugsschicht verwendeten Haftvermittler bestimmt ist. Derartige organische Gruppen auf dem oberflächenbehandelten Leuchtstoff reagieren mit den auf den Trägerkügelchen vorliegenden funktionellen Gruppen, um die Größe der triboelektrischen Ladung auf den oberflächenbehandelten Leuchtstoffteilchen zu bestimmen.

## DE 39 42 132 C2

## BEISPIEL 2

0,1 g von N-(2-Aminoäthyl-3-Aminopropyl)-Methyl-Dimethoxysilan (Amino #1) wird in 200 ml Isopropanol gelöst, um eine Beschichtungslösung zu bilden. 100 g nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 hergestellte silica-beschichtete Teilchen des blauen Leuchtstoffs werden zu der Beschichtungslösung hinzugefügt und durch Ultraschall für ungefähr 10 Minuten gemischt. Der mit dem Aminosilan oberflächenbehandelte blaue Leuchtstoff wird dann in einem Rotationsverdampfer getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird dann durch ein 37 µm Sieb hindurchgesiebt.

3 g von trockenpulverisiertem, mit Aminosilan oberflächenbehandeltem blauen Leuchtstoffmaterial werden mit ungefähr 100 g von mit Fluorsilan oberflächenbehandelten Trägerkügelchen gemischt. Die fluorsilan-behandelten Kügelchen sind triboelektrisch negativ und induzieren somit eine positive Ladung auf den aminosilan-behandelten blauen Leuchtstoffteilchen. Das Ladungs/Massen-Verhältnis und die elektro-photographischen Schirm Eigenschaften (EPS-Eigenschaften), also das Schirmgewicht des nach diesem Verfahren hergestellten Leuchtstoffs wurden in der beschriebenen Weise untersucht und die Ergebnisse in der Tabelle 1 aufgelistet.

## BEISPIEL 3

Entsprechend Beispiel 2, mit der Ausnahme, daß N-(Aminoäthyl-Aminopropyl)-Triethoxysilan (Amino #2) an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

## BEISPIEL 4

Entsprechend Beispiel 2, mit der Ausnahme, daß 3-(Aminopropyl)Dimethyl-Ethoxysilan (Amino #3) an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

## BEISPIEL 5

Entsprechend Beispiel 2, mit der Ausnahme, daß (Aminopropyl)-Triethoxysilan (Amino #4) an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind wiederum in der Tabelle 1 aufgelistet.

## BEISPIEL 6

Entsprechend Beispiel 2, mit der Ausnahme, daß (Methacryloxypropyl)Triethoxysilan (Amino #5) an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind wiederum unverändert und die Testergebnisse in Tabelle 1 aufgelistet.

## BEISPIEL 7

0,1 g von Isopropyl-Tri(Dioctyl-Pyrophosphato)Titanat ist in 200 ml einer 50 : 50-Mischung von Isopropanol und Heptan zur Bildung einer Beschichtungslösung gelöst. 100 g von Siliziumdioxid-beschichteten Teilchen des blauen Leuchtstoffs (aus Beispiel 1) werden der Beschichtungslösung hinzugefügt und für zwei Stunden gemischt. Der mit dem Titanat oberflächenbehandelte blaue Leuchtstoff wird in einem Rotationsverdampfer getrocknet und der getrocknete Leuchtstoff wird dann wiederum durch ein 37 µm Sieb hindurchgesiebt. Die Ergebnisse des beschriebenen Testverfahrens sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

## BEISPIEL 8

0,1 g von Amino #1 wird in 200 ml Isopropanol gelöst, wie es bei Beispiel 1 beschrieben ist, um eine Beschichtungslösung zu bilden. 100 g von Siliziumdioxid-beschichteten Teilchen des grünen Leuchtstoffs werden der Beschichtungslösung hinzugefügt und für ungefähr zwei Stunden gerührt. Das mit Aminosilan oberflächenbehandelte Material des grünen Leuchtstoffs wird in einem Rotationsverdampfer getrocknet und dann durch ein Sieb hindurchgesiebt.

3 g des trockenpulverisierten, mit Aminosilan oberflächenbehandelten Materials des grünen Leuchtstoffs werden mit 100 g von fluorsilan-oberflächenbehandelten Trägerkügelchen gemischt und in der beschriebenen Weise untersucht. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgelistet. Ein grüner Leuchtstoff im ursprünglichen Zustand (ZnS/Cu, Au, Al), der keine Beschichtung aufweist, wird zur Kontrolle für die grünen Leuchtstoffe in Tabelle 2 verwendet.

## BEISPIEL 9

Entsprechend Beispiel 8, mit der Ausnahme, daß Amino #2 an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

## DE 39 42 132 C2

## BEISPIEL 10

Entsprechend Beispiel 8, mit der Ausnahme, daß Amino #3 an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

## BEISPIEL 11

Entsprechend Beispiel 8, mit der Ausnahme, daß Amino #4 an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 12

0,1 g von Amino #1 wird in 200 ml Isopropanol gelöst, um eine Beschichtungslösung zu bilden. 100 g von Siliziumdioxid-beschichteten Teilchen des roten Leuchtstoffs ( $Y_2O_3S/Eu$ ) werden der Beschichtungslösung hinzugefügt und für ungefähr zwei Stunden gemischt. Das mit dem Aminosilan oberflächenbehandelte Material des roten Leuchtstoffs wird in einem Rotationstrockner getrocknet und dann durch ein 37 µm Sieb hindurchgesiebt.

3 g des trockenpulverisierten, mit Aminosilan oberflächenbehandelten Materials des roten Leuchtstoffs werden mit 100 g von mit Fluorsilan oberflächenbehandelten Trägerkügelchen gemischt und in der beschriebenen Weise getestet. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben. Ein roter Leuchtstoff ( $Y_2O_3S/Eu$ ) im ursprünglichen Zustand, der weder eine Silizium-Beschichtung noch eine Aminosilan-Beschichtung aufweist, wird zur Kontrolle für die roten Leuchtstoffe in Tabelle 2 verwendet.

## BEISPIEL 13

Entsprechend Beispiel 12, mit der Ausnahme, daß Amino #2 an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

## BEISPIEL 14

Entsprechend Beispiel 12, mit der Ausnahme, daß Amino #3 an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

## BEISPIEL 15

Entsprechend Beispiel 12, mit der Ausnahme, daß Amino #4 an die Stelle von Amino #1 tritt. Alle anderen Materialien und Verfahrensschritte sind unverändert. Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Blaue Leuchtstoffe im ursprünglichen Zustand und silan-behandelte blaue Leuchtstoffe, die mit fluorsilan-behandelten Glaskügelchen für positiv geladene Leuchtstoffe in Kontakt gebracht wurden

Art des Leuchtstoffs	Beschichtung	Positives Ladungs/Massen- verhältnis (µC/gm)	EPS-Eigenschaft. Schirmgewicht (mg/cm <sup>2</sup> )
blau	keine	2,2	0,8
Beispiel 1	Siliziumdioxid	4,2	1,5
Beispiel 2	Amino #1	47	3,9
Beispiel 3	Amino #2	35	3,1
Beispiel 4	Amino #3	36	3,0
Beispiel 5	Amino #4	21	2,1
Beispiel 6	Acryl #6	14	2,0
Beispiel 7	Titanat	18	1,6

## DE 39 42 132 C2

Tabells 2

Grüne und rote Leuchtstoffe im ursprünglichen Zustand und silanbehandelte grüne und rote Leuchtstoffe, die mit fluorsilan-behandelten Glaskügelchen für positiv geladene Leuchtstoffe in Kontakt gebracht wurden

Art des Leuchtstoffs	Beschichtung	Positives Ladungs-/Massenverhältnis ( $\mu\text{C}/\text{qm}$ )	EPS-Eigenschaft Schirmgewicht ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
Grün	keine	0,2	0,5
Beispiel 8	Amino #1	35	3,0
Beispiel 9	Amino #2	38	3,5
Beispiel 10	Amino #3	29	2,9
Beispiel 11	Amino #4	25	2,0
Rot	keine	0,9	1,0
Beispiel 12	Amino #1	45	4,1
Beispiel 13	Amino #2	43	4,0
Beispiel 14	Amino #3	40	3,5
Beispiel 15	Amino #4	34	3,6

Die Testergebnisse wurden unter Verwendung einer (nicht gezeigten) Testfrontglaswanne bestimmt, die aus einer isolierten Platte besteht, welche auf jeder ihrer Hauptoberflächen einer metallischen Leiter bzw. eine metallische Leiterschicht auflamiert hat, wobei sich mittig durch die Hauptoberflächen der Platte und die Leiterschichten eine zentral angeordnete Öffnung erstreckt. Vorzugsweise hat die Öffnung einen Durchmesser von ungefähr 2,54 cm. Ein Metallsieb oder -gitter von ungefähr 0,15 bis 0,3 mm erstreckt sich über die Öffnung und ist mit einem von den Metallleitern verbunden. Über die Öffnung erstreckt sich weiter hin eine TiC-beschichtete Glasplatte, die an dem anderen Metallleiter angeordnet ist, so daß die TiC-Beschichtung damit in Kontakt steht. Für die Messung von positiv geladenen Leuchtstoffteilchen wird an den mit dem metallischen Gitter verbundenen Leiter ein Potential von 100 bis 600 Volt angelegt, wobei der mit der TiC-Schicht in Kontakt stehende Leiter geerdet ist. Die elektrische Feldstärke zwischen dem Gitter und dem Glas beträgt ungefähr  $10^5 \text{ V}/\text{cm}$ . Die Testwanne ist ungefähr 7,62 cm über einer Entwicklungseinrichtung angeordnet, welche den oberflächenbehandelten Leuchtstoff und die Trägerkügelchen enthält, wie sie in den Beispielen 1, 2, 7, 8 und 12 beschrieben sind. Die Entwicklungseinrichtung ist an einem Ende durch ein Gitter bzw. ein Sieb verschlossen, das so bemessen ist, daß die fein verteilten Leuchtstoffteilchen, nicht jedoch die Trägerkügelchen durchgelassen werden. Ein Luftstoß (Geschwindigkeit ungefähr  $10^4 \text{ cm}/\text{sec}$ ) trennt die Leuchtstoffteilchen von den Trägerkügelchen und befördert die geladenen (in diesem Falle positiv geladenen) Leuchtstoffteilchen von der Entwicklungseinrichtung zu dem Metallgitter und der TiC-beschichteten Glasplatte. Die sich ergebende elektrostatische Ladung auf der TiC-beschichteten Platte wird mit einem Elektrometer gemessen und die Masse der Leuchtstoffteilchen wird bestimmt durch Wiegen der Glasplatte vor und nach dem Test. Der Quotient aus diesen Messungen ergibt das mittlere triboelektrische Ladungs-/Massen-Verhältnis. Die Niederschlagsfläche auf der TiC-beschichteten Glasplatte ist bekannt und wird durch die Größe der Öffnung in der Testwanne bestimmt. Die Testergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Bei jedem Beispiel weisen die oberflächenbehandelten Glaskügelchen eine Beschichtung aus Fluorsilan auf, um auf die Leuchtstoffteilchen eine positive Ladung zu übertragen. Für jede getestete Leuchtstofffarbe wurde eine Kontrolle durchgeführt. Die Kontroll-Leuchtstoffe waren nicht oberflächenbehandelt. Die Ergebnisse zeigen, daß die oberflächenbehandelten Leuchtstoffe ein wesentlich höheres Ladungs-/Massen-Verhältnis haben als die nichtbehandelten Leuchtstoffe und daß die Schirmgewichte für die oberflächenbehandelten Leuchtstoffe wesentlich höher sind als für die nichtbehandelten Leuchtstoffe. Die besten Ergebnisse wurden erhalten durch eine Oberflächenbehandlung der Leuchtstoffe mit N-(Aminoäthyl-Aminopropyl)Triethoxysilan und N(2-Aminoäthyl-3-Aminopropyl)-Methyldimethoxysilan.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Oberflächenbehandlung von trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen zur Verwendung bei der Herstellung eines Bildschirms für eine Kathodenstrahlröhre, um die triboelektrischen Ladungseigenschaften der Leuchtstoffteilchen zu beeinflussen, mit folgenden Verfahrensschritten:
  - Versetzen der Leuchtstoffteilchen mit einer ersten Beschichtung aus Siliziumdioxid, die eine funktionelle Hydroxygruppe in Form eines Silanols liefert,
  - Lösen eines Haftvermittlers, der aus der Gruppe der Silane und Titanate ausgewählt ist und mit Silanol-Gruppen unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen reagiert, in einem für die Bildung einer Lösung zur Beschichtung von Siliziumdioxid-beschichteten Leuchtstoffteilchen geeigneten Lösungsmittel zur Bildung einer Beschichtungsmischung,
  - Oberflächenbehandlung der Siliziumdioxid-beschichteten Leuchtstoffteilchen mit der Beschichtungsmischung, um eine zweite Beschichtung darauf zu bilden,
  - Filtern der oberflächenbehandelten Leuchtstoffteilchen,
  - Spülen der gefilterten, oberflächenbehandelten Teilchen in dem Lösungsmittel und
  - Trocknen der oberflächenbehandelten Leuchtstoffteilchen.

## DE 39 42 132 C2

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung gebildet wird durch Lösen von 0,1 g eines Silans, das gewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:

N(2-Aminoäthyl-3-Aminopropyl)-Methyl-Dimethoxysilan,

N-(Aminoäthyl-Aminopropyl)-Triethoxysilan, 3-(Aminopropyl)-Dimethyl-Ethoxysilan,

(Aminopropyl)-Triethoxysilan,

(Methacryloxy-propyl)-Trimethoxysilan,

(n-Decyl-Methyldichlorosilan,

(Heptadecafluor-1,1,2,2-Tetrahydrodecyl)-1-Dimethyl-Chlorosilan und

(Tridecafluor-1,1,2,2-Tetrahydro-octyl)-1-Dimethyl-Triethoxysilan

in 200 ml Isopropanol.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt der Oberflächenbeschichtung die Schritte enthält:

(i) Hinzufügen von 100 g der Siliziumdioxid-beschichteten Teilchen in die Beschichtungsmischung und

(ii) Ultraschallmischung der Siliziumdioxid-beschichteten Teilchen und der Mischung für 10 Minuten.

4. Kathodenstrahlröhre mit einem elektro-photographisch hergestellten lumineszenten Bildschirm und einer Einrichtung zum selektiven Anregen von Flächen des Schirms zur Lumineszenz, wobei der Schirm eine Schicht von Licht in einem bestimmten Bereich des sichtbaren Spektrums emittierenden trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die trockenpulverisierten Leuchtstoffteilchen eine erste Beschichtung aus Siliziumdioxid aufweisen welches eine funktionelle Hydroxygruppe in Form eines Silanols liefert, und eine zweite Beschichtung aus einem über der ersten Beschichtung liegenden Haftvermittler, ausgewählt aus Silanen und Titanaten, der mit Silanol-Gruppen unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen reagiert, um die Oberflächenladung der Teilchen während der Herstellung des Schirms (22) zu beeinflussen.

5. Kathodenstrahlröhre nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend:

N(2-Aminoäthyl-3-Aminopropyl)-Methyl-Dimethoxysilan,

(Aminopropyl)-Triethoxysilan,

3-(Aminopropyl)-Dimethylethoxysilan,

N-(Aminoäthyl-3-Aminopropyl)-Triethoxysilan,

(Methacryloxy-Propyl)Trimethoxysilan,

Isopropyl-Tri(Dioctyl-Pyrophosphate)-Titanat,

(N-Decyl)-Methyl-Dichlorosilan,

(Heptadecafluor-1,1,2,2-Tetrahydrodecyl)-1-Dimethyl-Chlorosilan und

(Tridecafluor-1,1,2,2-Tetrahydro-octyl)-1-Dimethyl-Triethoxysilan.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:

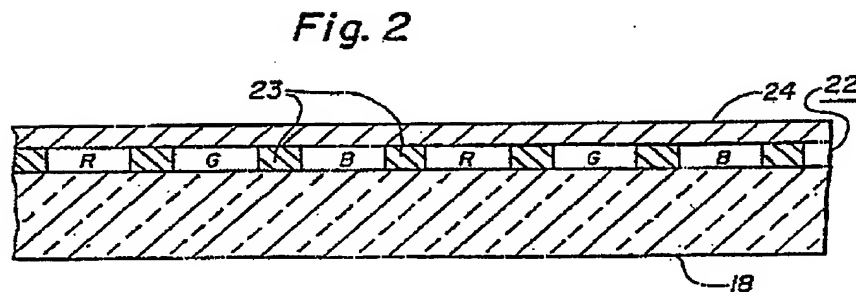
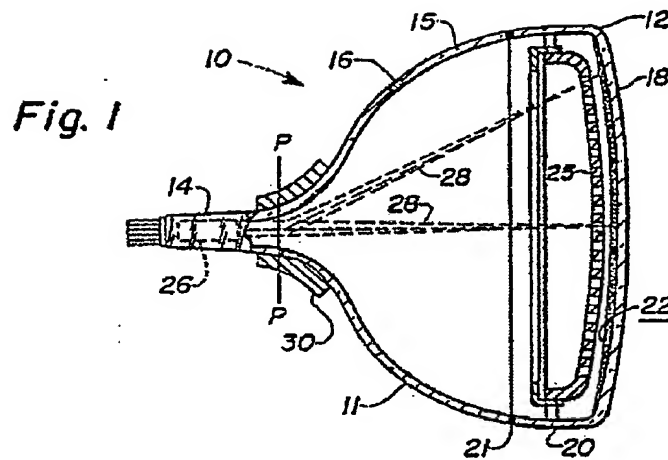
DE 39 42 132 C2

Int. Cl.:

H 01 J 29/22

Veröffentlichungstag:

1. Juni 1994



408 122/158

ZEICHNUNGEN SEITE 2

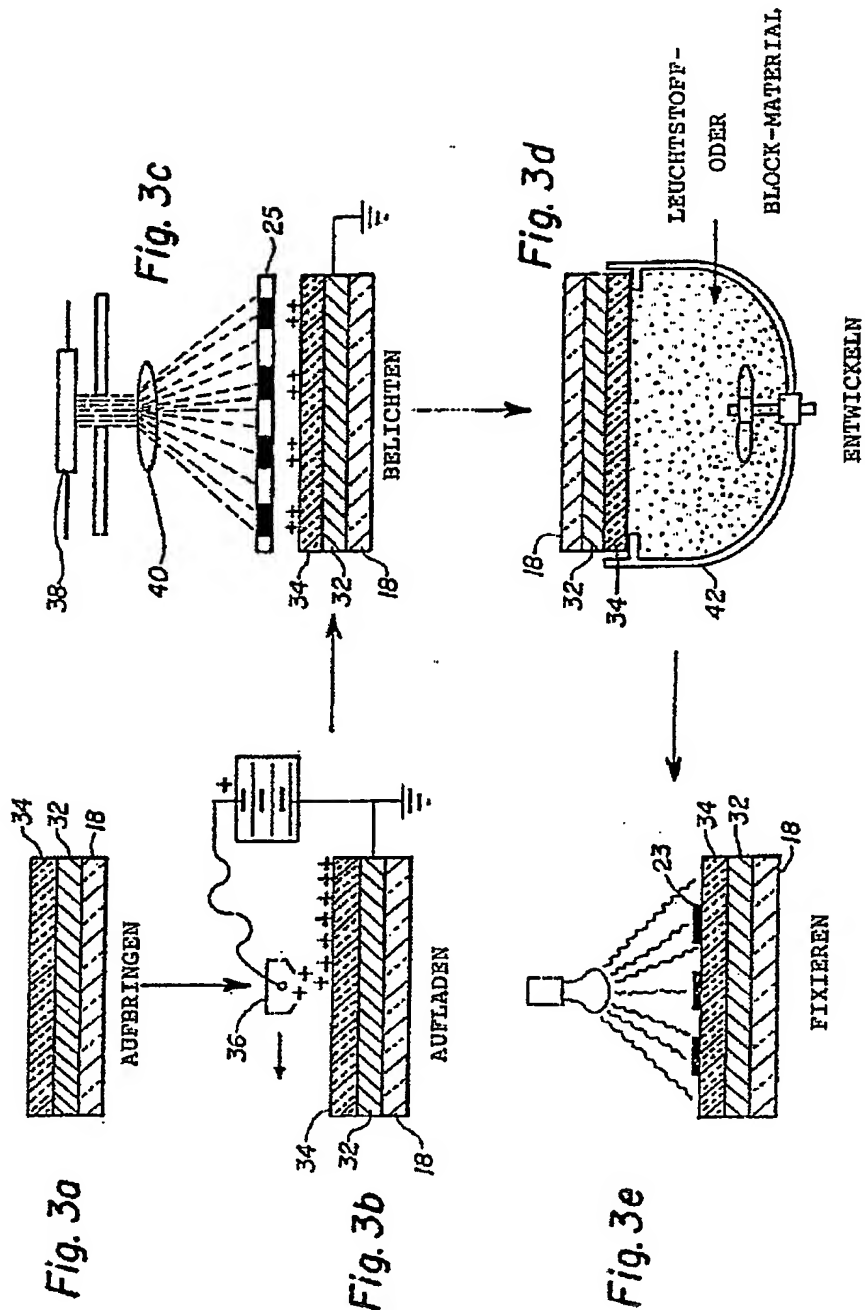
Nummer:

DE 39 42 132 C2

Int. Cl. 5:

H 01 J 29/22

Veröffentlichungstag: 1 Juni 1994



408 122/158